

SPECIFICATION

TITLE OF THE INVENTION

ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. FIELD OF THE INVENTION

本発明は、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法に係り、樹脂組成物が燃焼される時に発生するダイオキシン等の有害物を防ぐと共に、樹脂の再利用を促進する方法に関する。

2. RELATED ART OF THE INVENTION

テレビなどの家電製品や、ディスプレイ、パソコンなどの情報関連機器に使用されるエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリスチレン樹脂など樹脂に難燃性を付与するために、デカブロモジフェニルエーテルなどのハロゲンを含む難燃剤が添加されたり、樹脂骨格にハロゲンが導入されたりしている。ハロゲンを含む難燃剤は、加熱時に活性ハロゲンを排出し、樹脂組成物表面を覆うことにより酸素を遮断して難燃効果を発揮する。

しかしハロゲンを含む難燃性樹脂組成物は通常のごみ処理装置などで焼却されると、有害なハロゲン化ジベンゾダイオキシンや、ハロゲン化ジベンゾフランを発生することが知られている。

そこで、不要となったハロゲンを含む難燃性樹脂組成物に関して、無害化などの技術開発が進んでいる。特開平2000-11738に開示されているように、樹脂を熱分解して、ハロゲン化された低分子化合物として除去回収するのが常であり、一般に300℃以上の高温で処理される。ま

Variable	Mean	SD	Min	Max
Age	45.2	12.5	25	65
Gender	Male	10.5	0	20
Education	12.5	1.5	9	16
Income	3500	1500	1000	8000
Health	75	15	50	100
Stress	60	20	30	90
Depression	40	15	20	70
Life Satisfaction	55	10	30	80
Resilience	65	12	40	90
Optimism	50	15	25	75
Gratitude	45	10	20	70
Forgiveness	50	15	25	75
Compassion	40	10	20	60
Kindness	35	10	15	55
Generosity	30	10	10	50
Patience	45	15	20	70
Self-control	50	15	25	75
Emotional Stability	60	15	35	85
Conscientiousness	55	15	30	80
Openness	45	15	20	70
Agreeableness	50	15	25	75
Neuroticism	40	15	20	60
Extraversion	50	15	25	75
Introversion	40	15	20	60
Loneliness	30	10	10	50
Isolation	20	10	0	40
Relationship Satisfaction	50	15	25	75
Family Cohesion	45	15	20	70
Parenting Style	40	15	20	60
Child Development	35	10	15	55
Academic Achievement	30	10	10	50
Social Skills	25	10	5	45
Emotional Regulation	20	10	0	40
Problem Solving	15	10	0	35
Decision Making	10	10	0	30
Goal Setting	5	10	0	25
Time Management	5	10	0	25
Organization	5	10	0	25
Productivity	5	10	0	25
Work-Life Balance	5	10	0	25
Job Satisfaction	5	10	0	25
Work Engagement	5	10	0	25
Leadership Skills	5	10	0	25
Teamwork	5	10	0	25
Communication Skills	5	10	0	25
Conflict Resolution	5	10	0	25
Stress Management	5	10	0	25
Emotional Stability	5	10	0	25
Conscientiousness	5	10	0	25
Openness	5	10	0	25
Agreeableness	5	10	0	25
Neuroticism	5	10	0	25
Extraversion	5	10	0	25
Introversion	5	10	0	25
Loneliness	5	10	0	25
Isolation	5	10	0	25
Relationship Satisfaction	5	10	0	25
Family Cohesion	5	10	0	25
Parenting Style	5	10	0	25
Child Development	5	10	0	25
Academic Achievement	5	10	0	25
Social Skills	5	10	0	25
Emotional Regulation	5	10	0	25
Problem Solving	5	10	0	25
Decision Making	5	10	0	25
Goal Setting	5	10	0	25
Time Management	5	10	0	25
Organization	5	10	0	25
Productivity	5	10	0	25
Work-Life Balance	5	10	0	25
Job Satisfaction	5	10	0	25
Work Engagement	5	10	0	25
Leadership Skills	5	10	0	25
Teamwork	5	10	0	25
Communication Skills	5	10	0	25
Conflict Resolution	5	10	0	25
Stress Management	5	10	0	25
Emotional Stability	5	10	0	25
Conscientiousness	5	10	0	25
Openness	5	10	0	25
Agreeableness	5	10	0	25
Neuroticism	5	10	0	25
Extraversion	5	10	0	25
Introversion	5	10	0	25
Loneliness	5	10	0	25
Isolation	5	10	0	25
Relationship Satisfaction	5	10	0	25

た特開平2000-44966に開示されているように、触媒存在下で水素化分解して、ハロゲン化された低分子化合物として除去回収する。処理温度は熱分解の場合と同様に300～420℃の高温である。しかし、これらの場合、熱分解あるいは水素分解されるために、油あるいはガスとして回収し利用できるものの、樹脂としては再利用できないばかりか、処理時の加熱によってダイオキシンなどが生成する危険性がある。

このようにハロゲンを含む難燃性樹脂組成物において、ハロゲンを無害化しつつの樹脂の再利用を促進する方法に関する技術の開示は見られない。

SUMMARY OF THE INVENTION

本発明ではこれら課題に対し、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物におけるハロゲンの無害化のため、有害なハロゲン化ジベンゾダイオキシンや、ハロゲン化ジベンゾフランを発生することなく、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物からの脱ハロゲンを可能にすると共に、樹脂の再利用も可能とするハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法を提供することを目的とする。

上記目的を達成するため本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法は、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物を、前記樹脂組成物の熱分解温度未満の温度で、脱ハロゲン化材料と脱ハロゲン化促進材料を含む混合材料に接触させるよう構成されている。

また、本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法は、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が熱硬化性樹脂である場合、200℃以上かつ前記熱硬化性樹脂組成物の熱分解温度未満の温度で、前記熱硬化性樹脂における一部化学結合を分解し樹脂原料を生成する脱ハロゲン化促進材料と、脱ハロゲン化材料を含む混合材料に接触させるよう構成さ

れている。

また、前記熱硬化性樹脂における一部化学結合を分解し樹脂原料を生成する脱ハロゲン化促進材料が、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1, 4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

また、本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法は、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が熱可塑性樹脂である場合、前記熱可塑性樹脂組成物の熱分解温度未満の温度で、ハロゲンを含む難燃剤を溶解する脱ハロゲン化促進材料と脱ハロゲン化材料を含む混合材料に接触させるよう構成されている。

また、ハロゲンを含む難燃剤を溶解する脱ハロゲン化促進材料が、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ブromoホルム、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、**tert**-ブチルアルコール、フェノール、クレゾール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノン、ホロン、イソホロン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、酢酸、アセトニトリル、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびテトラリンよりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

また、本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方

[illegible]

法は、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物を、前記樹脂組成物の熱分解温度未満の温度で、脱ハロゲン化材料と脱ハロゲン化促進材料を含む混合材料と、せん断力を加えて混練することにより接触させるよう構成されている。

なお、せん断力を加えて混練することによる接触は、2軸混練機押出し機、ニーダまたは回転ロールによることが好ましい。

以上における脱ハロゲン化材料は、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

以上におけるハロゲンを含む難燃性樹脂組成物と、脱ハロゲン化材料と脱ハロゲン化促進材料を含む混合材料への接触は、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が、前記混合材料の液相またはかつ気相との接触するように構成されていることが好ましい。

また、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物を、脱ハロゲン化材料と脱ハロゲン化促進材料を含む混合材料に接触させることに先んじて、接触雰囲気酸素を排除することが好ましい。

さらに、酸素を排除する工程は、窒素ガスを送気して前記雰囲気内の気体を窒素ガスに置換する置換工程及び／又は、排気により前記雰囲気内の気体を排出し減圧する減圧工程であることが好適である。

また、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物を、脱ハロゲン化促進材料と脱ハロゲン化材料を含む混合材料に接触させる系において発生する物質を、アルカリ溶液に通すことが好ましい。

以上において、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物におけるハロゲンがデカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、パーフロロシクロデカンエチレンビス(ペンタブロモベンゼン)、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモシクロデカン、含ハロゲンポリフォスフェート、塩素化パラフィン、ペンタブロムトルエン、オクタブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモ無水フタル酸、臭素化(アルキル)フェノール、トリス(トリブロモフェノキシ)トリアジン、臭素化ポリスチレン、オクタブロモトリメチルフェニルインダン、ペンタブロモベンジルアクリレート、ポリジブロモフェニレンオキサイド、ビス(トリブロモフェノキシエタン)、テトラブロモビスフェノールA-エポキシオリゴマー/ポリマー、テトラブロモビスフェノールA-カーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)、テトラブロモビスフェノールSでなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を構成していることが好適である。

また、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が、少なくともガラス繊維の織布または不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、アラミド繊維の織布または不織布、紙、マイカペーパー、綿布、アスベストから成る群から選択される少なくとも一つを基材を、エポキシ樹脂またはフェノール樹脂によって含浸してなるプリプレグを積層成形してなる樹脂積層品に、導体パターンを形成し、電子部品を装着したプリント回路板であることが好まし

い。

また、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が、テレビ、ディスプレイまたはパーソナルコンピュータの筐体であり、脱ハロゲン化材料と脱ハロゲン化促進材料を含む混合材料に接触させることに先んじて、粉碎する工程を有することが好適な例である。

さらに、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が、金属線を覆ってなるよう構成された複合物であり、前記脱ハロゲン化材料と脱ハロゲン化促進材料を含む混合材料に接触させることにより、金属が分離されるよう構成されていることが好適な例である。

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

【図 1】

(A) ~ (D) は本発明の実施の形態を説明するための模式断面図

【符号の説明】

- 1 反応槽
- 2 混合材料液相
- 3 ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物
- 4 混合材料気相

PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

本発明の処理方法に供されるハロゲンを含む難燃性樹脂組成物は、樹脂が単体で、あるいは結合材として充填材、基材、添加物などが加えられ、混練あるいは硬化反応により組成物となる。熱硬化性樹脂としては、例えば不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタ

などが挙げられる。

着色剤としては、チタンホワイト、酸化クロム、カーボンブラックなどが挙げられる。

ユリア樹脂、メラミン樹脂を結合材とする樹脂硬化物としても、不飽和ポリエステル樹脂と同様の充填材、基材、添加物などが加えられた成型品、接着剤、塗料などが例として挙げられる。

また、ポリウレタン樹脂を結合材とする場合も、不飽和ポリエステル樹脂と同様の添加物などが加えられた樹脂硬化物、主にフォーム、塗料、接着剤が例として挙げられる。

また、フェノール樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物の例としては、上記不飽和ポリエステル樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物と同様の組成物以外に、マット状ガラス繊維、ガラス繊維の織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、綿布、アスベストなどを基材とし、それにレゾール型フェノール樹脂を含浸させ得られたプリプレグを積層成形した樹脂積層品が挙げられる。さらに接着剤を塗布した銅箔を乗せて積層成形すれば銅張積層板となる。

エポキシ樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物も、不飽和ポリエステル樹脂と同様の例以外にフェノールの場合と同様に、ガラス繊維の織布または不織布、ポリエステル繊維またはアラミド繊維の織布または不織布、紙、マイカペーパーなどを基材とし、それにエポキシ樹脂を含浸させ得られたプリプレグを積層成形した樹脂積層品が挙げられる。この場合も、接着剤を塗布した銅箔を乗せて積層成形すれば銅張積層板となる。銅ペーストなどもエポキシ樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物である。

その他、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂を結合材とした熱硬化性樹

脂組成物が、本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の処理方法の対象となる。

また、熱可塑性の樹脂組成物としては、例えばポリスチレンが用いられる。ポリスチレンが単体で用いられることもあるが、充填材、強化繊維、離型剤、ワックス、着色剤などを使用されることが多い。ポリスチレンは、絶縁性や耐水性に優れるために、テレビやパソコンのキャビネットやハウジング、パネルなどとして電器工業製品に、その他、家具建材、日用雑貨の分野などに用いられる。また、耐衝撃性を高めるためにポリブタジエンとグラフト重合した耐衝撃性ポリスチレンもある。あるいは発泡したポリスチレンは、緩衝材や保温材として用いられる。

その他、ポリカーボネート、PET 樹脂、PBT 樹脂、塩化ビニル樹脂なども、同様に、充填材、強化繊維、離型剤、ワックス、着色剤などを含有して組成物として、家庭用品、建築材料、自動車部品、工具類、機械部品、電気器具類、電気絶縁材料などの成形品、光ディスク、磁気ディスク、配管、繊維、ラミネート用、コーティング用、フィルム、シートなどとして用いられる。

本発明の脱ハロゲン化処理方法に供されるハロゲンを含む難燃性樹脂組成物は、添加物としてハロゲンを含む難燃剤を含有している（添加型）、または樹脂骨格中にハロゲンを含む難燃構造を有している（反応型）。反応型の場合、樹脂そのものが難燃剤でもある。これら難燃剤による難燃機構を担うのがハロゲンである。このハロゲンが、樹脂組成物が加熱されたときに、活性ハロゲンとなって発生し、樹脂組成物の表面を覆うことにより酸素を遮断し、樹脂組成物が燃焼することを困難とする。

難燃性を発揮するハロゲンは、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブ

ロモフェニル) プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス (2, 3-ジブロモプロピル) イソシアヌレート、2, 2-ビス (4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジブロモフェニル) プロパン、パーフロロシクロデカンエチレンビス (ペンタブロモベンゼン)、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモシクロデカン、含ハロゲンポリフォスフェート、塩素化パラフィン、ペンタブロムトルエン、オクタブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモ無水フタル酸、臭素化 (アルキル) フェノール、トリス (トリブロモフェノキシ) トリアジン、臭素化ポリスチレン、オクタブロモトリメチルフェニルインダン、ペンタブロモベンジルアクリレート、ポリジブロモフェニレンオキサイド、ビス (トリブロモフェノキシエタン)、テトラブロモビスフェノール A-エポキシオリゴマー/ポリマー、テトラブロモビスフェノール A-カーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフェノール A-ビス (2, 3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノール A-ビス (アリルエーテル)、テトラブロモビスフェノール S となる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物を構成して樹脂組成物中に存在している。これら難燃性ハロゲンは、本発明の脱ハロゲン化処理方法によって最適に処理される。また、これら難燃性ハロゲンは添加剤として樹脂組成物中に存在している場合もあれば、ビスフェノール A 系エポキシ樹脂の主鎖構造単位であるビスフェノール A 部位におけるベンゼン環に、臭素を付加してテトラブロモビスフェノール A 構造を樹脂骨格中に有するエポキシ樹脂や、骨格中に塩素を有するポリ塩化ビニル樹脂のように反応型の場合も有る。

本発明の脱ハロゲン化処理方法に供される熱硬化性樹脂における一部化学結合を分解し樹脂原料を生成する脱ハロゲン化促進材料は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロ

樹脂が分解されることによって、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物は崩壊する。すなわちハロゲンを含む難燃性樹脂組成物は、硬化あるいは成形によって束縛していた形状を保持できなくなる。従って、内部に位置する組成物構成分子や、樹脂に含まれる難燃剤など添加剤がさらされ易くなる。ハロゲンを含む化合物も同じく混合材料にさらされ易くなる。従って、混合材料が含む脱ハロゲン化材料とも反応機会が増し、結果として脱ハロゲン化作用を受け、ハロゲンが脱離することになる。特に上記に列挙した脱ハロゲン化材料とは効果的に反応する。また、反応型の難燃剤であって樹脂骨格中にハロゲンを含む場合であっても、樹脂が分解され崩壊することによって、同様に混合材料に含まれる脱ハロゲン化材料とも反応機会が増して、脱ハロゲン化作用を受け、より多くのハロゲンが脱離することになる。

なお、樹脂のほうは分解されるものの、熱分解のようにガスやオイルまでに分解されず、樹脂構成単位として回収されるために、再び樹脂原料として再利用することができる。

また、本発明の脱ハロゲン化処理方法に供されるハロゲンを含む難燃剤を溶解する脱ハロゲン化促進材料が、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ブromoホルム、メタノール、エタノール、1-ブropanol、2-ブropanol、1-ブtanol、2-ブtanol、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、フェノール、クレゾール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブropileングリコール、イソブレンングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノン、ホロン、イソホロン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノ

ン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、酢酸、アセトニトリル、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびテトラリンよりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

これら上記の脱ハロゲン化促進材料は、ハロゲンを含む難燃剤を樹脂の熱分解温度未満の温度で接触させることによって、非常に良好な溶媒となり、難燃剤を溶解する。そのため難燃剤が脱ハロゲン化促進材料中に均一に分散した状態となり、脱ハロゲン化材料にとって均一な反応系を提供するために、脱ハロゲン化反応が促進される。

なお、ハロゲンが樹脂骨格中に存在する反応型の難燃剤の場合は、樹脂そのものが脱ハロゲン化促進材料に溶解する。

また、脱ハロゲン化促進材料は、樹脂に対して親和性を示す方が好ましい。樹脂に対してなじむことで、樹脂中に分散する難燃剤の溶解がより促進されるためである。

なお、樹脂のほうは溶解されるだけで分解など影響されていないために、再び樹脂材料として再利用することができる。

本発明の脱ハロゲン化処理方法に供される脱ハロゲン化材料は、例えばテトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウム、リチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種である。

これら脱ハロゲン化材料は、上記脱ハロゲン化促進材料と混合された混合材料として、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物に接触させる。なお、脱ハロゲン化材料は脱ハロゲン化促進材料に溶解していても、分散していても良い。

これら脱ハロゲン化材料は、脱ハロゲン化促進材料100重量部に対して、0.1～50重量部、好ましくは1～10重量部混入される。

また、テトラリンは、脱ハロゲン化促進材料でもあり、脱ハロゲン化材料でも有る。従って、両者からテトラリンを選択した混合材料は結果としてテトラリン単体となることも有る。

このように、本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の処理方法により、脱ハロゲン化反応を容易とし、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物からハロゲン脱離させることができると共に樹脂を再利用することができる。

本発明において、混合材料へのハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の接触とは、必ずしも樹脂組成物が液相の混合材料に完全に浸っている必要はない(図1(A)参照)。樹脂組成物の一部が混合材料の液相に浸っており、一部が混合材料の気相にされられていてもよい(図1(B)参照)、その

全体が、液相に浸らず気相にさらされているだけでも良い（図1（C）参照）。また、混合材料の気相しか存在せず、その気相にさらされているだけでも良い（図1（D）参照）。また、混合材料は今述べたように、液相、気相の両方あり得る。気相での混合材料との反応が可能となることによって、処理に使用する量を大幅に削減することができる。なお、図1において、1は反応槽、2は混合材料液相、3はハロゲンを含む難燃性樹脂組成物、4は混合材料気相を示す。

また、本発明において、脱ハロゲン化促進材料と脱ハロゲン化材料との混合材料と、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の接触をさらに促進するために、機械的に加圧することもできる。

好適な例の1つは、せん断力である。脱ハロゲン化促進材料と脱ハロゲン化材料との混合材料と、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物を含む系にせん断力を加えることによって、混合材料とハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の混合分配が進むと共に、加圧され、分解、溶解、反応の機会が大きく増加し、本発明の脱ハロゲン化の効率が大幅に向上する。

せん断力を加える工程な装置の例は、2軸混練押出し機、ニーダ、回転ロールである。いずれの装置においても、圧力、回転数、ブレードを最適化することによって、脱ハロゲン化の効率を向上させることができる。

また、本発明において、熱硬化性樹脂の脱ハロゲン化促進材料による部分分解において、大きな反応速度が得るためには、高温である方が好ましく、特に200℃以上で飛躍的に加速される。しかし、温度が高すぎると、熱分解が起こり圧力が高くなりすぎ高耐圧の反応器が必要となること、分解によるガスあるいはオイル生成が多くなるために樹脂としての再利用が困難になること、混合材料自体の分解も問題となること、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が含む充填剤など劣化反応も活発になることから、混

合材料への接触時における温度は樹脂の熱分解温度未満であることが好ましい。このように、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が熱硬化性樹脂である場合、200℃以上かつ前記熱硬化性樹脂組成物の熱分解温度未満の温度で加温することが好ましい。

また、熱可塑性樹脂の脱ハロゲン化促進材料による溶解においても高温である方が好ましいが、温度が高すぎると、樹脂の熱分解が起こり圧力が高くなりすぎ高耐圧の反応器が必要となること、分解によるガスあるいはオイル生成が多くなるために樹脂としての再利用が困難になること、混合材料自体の分解も問題となること、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が含む充填剤など劣化反応も活発になることから、混合材料への接触時における温度は樹脂の熱分解温度未満であることが好ましい。例えば樹脂にポリスチレンを用いた場合、熱分解温度は300℃である。このように、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が熱可塑性樹脂である場合、熱可塑性樹脂組成物の熱分解温度未満の温度で加温することが好ましい。

以上のように、脱ハロゲン化促進材料と脱ハロゲン化材料の混合材料への接触における温度は、熱分解温度以下の温度で加温することが好ましい。

また、本発明の処理方法においては、脱ハロゲン化材料は、脱ハロゲン化促進材料の酸化劣化を防ぐ作用も有るため、加温によっても脱ハロゲン化促進材料の劣化は少なく、繰返し使用することが可能である。

さらに本発明では、脱ハロゲン化材料の酸化劣化を防ぐため、あるいはハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が含む充填剤などの酸化劣化などを防ぐために、接触雰囲気内の酸素を排除する工程を有することができる。酸素を排除する工程の1例は、窒素を送気して接触雰囲気内の気体を窒素置換する工程である。窒素を送気するには、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物および混合材料を仕込んだ槽に、ガス導入管および排気バルブを設け、窒

素ガスボンベから直接送気するなどしてできる。

また他の例としては、減圧して接触雰囲気内の気体を排気する工程である。減圧するには、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物および混合材料を仕込んだ槽に排気バルブを設け、真空ポンプを配管するなどしてできる。どちらの工程においても、分解液を攪拌したり、適度に加温したりすることによって酸素排除の効率を上げることができる。

好ましい工程は、窒素の送気によって分解液内の気体を窒素置換した後、分解槽内の気体を減圧排気する工程である。

これら酸素排除の前処理の後に処理を行うことにより、脱ハロゲン化材料の酸化による劣化を防ぎ、効果的に脱ハロゲン反応に関与することが出来る。また、高温反応処理時の主な脱ハロゲン化促進材料の劣化原因である酸化を防ぎ、脱ハロゲン化促進材料の寿命を延ばし繰り返し使用性を向上させる。さらにハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の充填剤などを構成する金属などの酸化劣化なども防止し、分離回収されたときの品位も向上することができる。

本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の処理方法においては、難燃性樹脂組成物において脱ハロゲン反応が起こり、例えばハロゲン化水素、ハロゲン化金属などが生成する。この発生する物質をアルカリ溶液に通すことによって、ハロゲン化合物を回収することもできる。アルカリ溶液を構成するアルカリには、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などを用いることができる。また、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。

アルカリ溶液に回収したハロゲン化合物は、濃縮などの工程によって溶媒と分離でき、ハロゲン化塩として回収再利用できる。

以下、具体的に実施の形態を挙げて本発明をより詳細に説明する。

(実施の形態 1)

本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法における実施の具体的形態について説明する。

本実施の形態では、エポキシ樹脂をバインダとしたハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物である積層板を例に本発明の脱ハロゲン化処理方法について説明する。

テトラブロモビスフェノールAにエピクロロヒドリンを反応させて得られる難燃性エポキシ樹脂100重量部に、硬化剤であるメチルエチルケトンオキシムブロッコド4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート4重量部と、アセトンと2-メトキシエタノールの混合溶剤（45／55重量比）を100重量部混ぜてエポキシ樹脂液を得た。メチルエチルケトンオキシムブロッコド4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

このエポキシ樹脂液をガラス繊維織布に含浸させた後、加熱して溶剤を蒸発させ、プレプリグを製造した。次に、このプレプリグを切断し、重ね合わせて、さらに上面に変性エポキシ樹脂を接着剤として塗布した銅箔を載せてプレスに挿入し、加熱加圧して硬化させ、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物である銅張積層板を得た。

次に、この積層板を、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオ

[illegible]

キシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリブロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ピフェニル、ナフタレン、1, 4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む脱ハロゲン化促進材料と、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を含む混合材料に接触させて処理を行う。本実施の形態では、脱ハロゲン化促進材料としてテトラリンを、脱ハロゲン化材料として次亜りん酸ナトリウムを選択し混合材料を構成した。

積層板を、この混合材料に浸漬しステンレス製の反応容器に仕込んだ後、容器を密閉し、その後容器ごと270℃で5時間加温した。その後、処理温度を190、200、250、300、330℃と変えて同じ処理を行った。さらに、分解槽に設けられたノズルに真空ポンプを接続し、反応容

器内の気体を排気し減圧した後に容器を密閉して加温する以外は同じの手順を得た処理も270℃で同様に行った。また、積層板を、ステンレス製の反応容器に仕込んだ後、容器を密閉して270℃に加熱した状態で、高圧の送液ポンプにより反応容器内部につながる導入管を通じて混合材料を吹込んだものについても5時間加温を保持した。この場合、積層板は終始、混合材料の気相にだけ接触していることになる。

反応終了後、100℃にまで放冷した後に、100℃を維持した状態で窒素ガスの拭き込み、開放したノズルより排出されるガスを水酸化ナトリウム水溶液に通してから排気した。

その結果、まず処理温度が180℃では、積層板の樹脂部分に変色の跡が見られるものの難燃性樹脂組成物である銅張積層板は形状を留め、強度もほとんど変化していなかった。一方、200、250、270、300℃の処理では、結合材である熱硬化性樹脂は分解され、混合材料中に溶解もしくは分散し、積層板は基材であるガラス繊維織布、銅箔を残すのみとなった。ガラス繊維織布は、積層板製造工程で重ね合わせた枚数に簡単に分離できる状態であった。この容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。水酸化ナトリウム水溶液によって回収された臭素をイオンクロマトグラフによって測定したところ、200℃以上ではハロゲンを含む難燃性樹脂組成物である積層板の含有していた臭素の70%以上を回収していることがわかった。それに対して、190℃の処理では、それぞれ2%の臭素回収率しか得られなかった。脱ハロゲン化促進材料によって樹脂架橋鎖が分解されることにより、樹脂は崩壊し脱ハロゲン化材料による脱ハロゲン化反応が促進されることがわかる。混合材料中に溶解もしくは分散している生成物を分析したところ、エポキシ樹脂主鎖と同様の構造をしており、分子量は硬化前よりもブロードな分布を示していた。また、

水酸基など官能基を有しており、本実施例で用いたものと同様の硬化剤によって再硬化できた。このように回収された生成物は、樹脂の原料として再利用することができる。

一方、330℃で処理した場合も、容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。水酸化ナトリウム水溶液によって回収された臭素をイオンクロマトグラフによって測定したところ、同様に積層板が含有していた臭素の70%を回収していた。しかし、その他多量のガスを発生しており、熱分解が起こっていることが認められた。反応後の容器内はタール、オイルなどが付着し、ガラス繊維織布や銅箔はひどく汚れており、異臭を放っていた。このように300℃を超える高温での処理によっても、臭素を脱離することができるが、樹脂は熱分解され再利用することが不可能であると共に、共存するガラス繊維や銅箔も回収して再利用することはできない。

次に、真空ポンプによる排気減圧を行ってから270℃で処理した場合も、同様に積層板は基材であるガラス繊維織布、銅箔を残すのみであった。しかし、混合材料は排気前処理を行わなかった場合が濃い茶褐色を帯びているのに比べて、うすい褐色を帯びている程度であった。この褐色は臭素に由来するものであり、このことから難燃エポキシ樹脂中の臭素が脱離していることがわかる。また、排気前処理を行わなかった場合の混合材料の濃い茶褐色は、混合材料の劣化を示しており、容器内に存在する酸素による酸化が原因と思われる。同様の傾向を示すのは、分離後に回収された銅箔であり、減圧脱気を行った方が、明らかに酸化劣化の程度が少なかった。また、ガラス繊維織布においても、減圧脱気を行った方が混合材料の劣化が少ない分、汚れも少なく、洗浄も容易である。このように樹脂の熱分解温度を超える温度で処理した場合は、ハロゲンも脱離できるもの、樹

脂や充填剤などを再利用することができない。

また、水酸化ナトリウムによってトラップされた臭素は、減圧排気前処理を行った方が多く、85%の回収率であった。これは減圧排気による酸素除去のため、酸素と反応する脱ハロゲン化促進材料が減り、より臭素脱離反応に寄与したからである。

積層板を、気相の混合材料にだけ接触させた場合も、結合材である熱硬化性樹脂は分解され、分解材料中に溶解もしくは分散し、積層板は基材であるガラス繊維織布、銅箔が剥がれていたが、若干分解残りの樹脂が残存していた。混合材料の気相によっても同様に処理できるが、処理に少し時間がかかる。容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。

この場合、水酸化ナトリウムによってトラップされた臭素は、液相も含む浸漬処理よりは少し減っていたが、65%の回収率であった。気相によって臭素回収率をあまり落すことなく、使用する混合材料を削減できる。

以上のように、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を結合材とする難燃性樹脂組成物である積層板を、テトラリンと次亜りん酸ナトリウムを含む混合材料に浸漬し、200℃以上に加温することによって、速やかに分解処理することができると共に、難燃のための臭素を効率よく脱離することができると共に樹脂を原料として再利用することができる。

さらに減圧排気することによって、分解液の劣化および分解ガスの発生をも抑制することができ、難燃のための臭素もより高い効率で脱離することができる。さらには、熱硬化性樹脂分離後に回収する銅の酸化、ガラス織布などの基材の劣化を抑え、より品位の高い金属類などを回収することができる。

また、積層板を、気相の混合材料にだけ接触させた場合も、結合材である熱硬化性樹脂は分解することができ、難燃のための臭素も、液相も含む

浸漬条件よりは効率も落ちるが依然として効率よく脱離することができ、さらに使用する材料を削減できる。

従って、本処理方法は、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物を容易に分解でき、含有臭素を高効率で脱離回収できる。さらに、銅箔など金属類、ガラス繊維など基材を容易に、しかも品位良く分離回収すると共に、使用する分解液の劣化の少ない処理方法である。

なお、減圧の程度はできるだけ真空に近い方がよい。好ましくは10 mmHg以下である。

また、分解処理時の温度も、もちろん本実施の形態の値に限定されず、200℃以上熱分解温度以下の範囲であればよい。

なお、エポキシ樹脂を結合材とする積層板の組成、構成などは本実施の形態の値に限定されない。エポキシ樹脂も難燃剤の種類も限定されず、添加型の難燃剤であってもよい。

また、樹脂硬化物の構成および製造方法も、本実施の形態に限定されることはなく、例えば、基材は本実施の形態以外にも、ガラス繊維の不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、アラミド繊維の織布または不織布、リスター紙、マイカペーパー、綿布、アスベスト等であってもよい。

この場合、ポリエステル、ナイロン、アクリルなどからなる基材は、エポキシ同様に分解され得る。

また、難燃性熱硬化樹脂組成物が、銅張積層板から回路印刷、エッチング等の工程を得て製造されたプリント回路基板であってもよい。その場合、レジストは同様に分解される。

なお、本実施の形態では、エポキシ樹脂を結合材とした積層板の例を用いたが、これに限定されることなく、その他の形状を有する成形品、およ

Variable	Mean	SD	Min	Max
Age (years)	38.5	10.2	22	65
Gender (Male/Female)	15/15	0	0	30
Marital Status (Married/Single)	12/3	0	0	15
Occupation (Student/Worker)	10/5	0	0	15
Religious Belief (Muslim/Christian)	12/3	0	0	15
Education Level (High School/University)	10/5	0	0	15
Income Level (Low/Medium/High)	5/5/5	0	0	15
Health Status (Healthy/Unhealthy)	12/3	0	0	15
Smoking Status (Smoker/Non-smoker)	5/10	0	0	15
Alcohol Consumption (Regular/Occasional/None)	2/8/5	0	0	15
Exercise Frequency (Daily/Weekly/Monthly/None)	5/5/5/5	0	0	15
Stress Level (Low/Medium/High)	5/5/5	0	0	15
Sleep Quality (Good/Fair/Poor)	5/5/5	0	0	15
Appetite (Normal/Reduced/Increased)	5/5/5	0	0	15
Weight Change (Gain/Loss/No Change)	5/5/5	0	0	15
Blood Pressure (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Cholesterol Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Glucose Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Hemoglobin Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
White Blood Cell Count (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Platelet Count (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Red Blood Cell Count (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Hematocrit Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Hemoglobin A1c Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Triglyceride Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
LDL Cholesterol Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
HDL Cholesterol Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Heart Rate (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Blood Sugar Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Uric Acid Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Creatinine Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Protein Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Calcium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Potassium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Sodium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Iron Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Zinc Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Copper Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Magnesium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Phosphorus Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Sulfur Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Chlorine Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Fluorine Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Iodine Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Selenium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Manganese Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Cobalt Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Nickel Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Vanadium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Chromium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Molybdenum Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Cadmium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Lead Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Mercury Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Aluminum Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Boron Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Silicon Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Strontium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Barium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Calcium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Phosphorus Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Sulfur Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Chlorine Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Fluorine Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Iodine Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Selenium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Manganese Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Cobalt Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Nickel Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Vanadium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Chromium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Molybdenum Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Cadmium Level (Normal/High/Low)	5/5/5	0	0	15
Lead Level (Normal/High/Low)	5/5/5			

25

リウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を含む混合材料であればよい。

また、減圧の代わりに、窒素置換による脱気処理を用いることもできるし、窒素置換後に減圧排気することによって、より酸化劣化の少ない処理にすることもできる。

また、本発明では液相による浸漬と、気相の例を示したが、そのどちらでもよく、また気液相が存在する状態で両相に接触している処理であっても良い。すなわち、室温において液状の混合材料に難燃性熱硬化性樹脂組成物を漬け密閉後、加熱によって混合材料に気液平衡ができ、そのどちらにも難燃性熱硬化性樹脂組成物が接している状態であってもよい。

さらに、処理によって発生したガスを補足するのは、本実施の形態の水酸化ナトリウム水溶液に限らず、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などのアルカリと、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。アミンなどアルカリは単独でもアルカリ溶液として用いられる。また、固形のアルカリを詰めた吸収管を設け、その吸収管に発生ガスを通してよい。また、補足するアルカリ溶液は、満たした容器を複数用意して、複数回アルカリ溶液に通すことが好ましい。

(実施の形態2)

本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法の実施の形態について説明する。

(実験例1)

本実施の形態では、ポリスチレンをベースにし、難燃剤を含有するハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の成形品であるテレビキャビネットを例に本発明の処理方法について説明する。

難燃剤テトラブロモビスフェノール A を含有するポリスチレン樹脂を成形し、テレビ用キャビネットを得た。

次に、このキャビネットを、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ブロモホルム、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、フェノール、クレゾール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノン、ホロン、イソホロン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、酢酸、アセトニトリル、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエ

チルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびテトラリンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む脱ハロゲン化促進材料と、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を含む混合材料に接触させて処理を行う。本実施の形態では、脱ハロゲン化促進材料から平均分子量300のポリエチレングリコールを、脱ハロゲン化材料から亜鉛を選択し混合材料を構成した。

本実施例では、この混合材料とハロゲンを含む難燃性樹脂組成物であるポリスチレン樹脂を2軸混練押出し機によって接触させる。

テレビ用キャビネット成形品を200ミクロン角に粉碎し、先の混合材料と粗く混合した後、ホッパーより2軸混練押出し機に投入する。温度は200℃で行った。2軸混練押出し機における2本のスクリーによって与えられるせん断力により樹脂と混合材料は接触しながら加熱され押し出されていく。なお、この2軸混練押出し機にはベントが2ヶ所設けてあり、各ベント口から排出されるガス分は水酸化ナトリウム水溶液を2段通って系外に排出されるようになっている。100kg/hの速度で連続的に処理を行った。先端のダイスからは、液分と軟化した樹脂分が排出されるが、これ水に通し冷却した上で、固化した樹脂分をペレタイザーによってペレット化した。このとき液分は水に溶け、液中に溶解していた溶質は水中に再結晶析出した。

各成分を分析したところ、ペレット化した樹脂はポリスチレンであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフによって測定される分子量は処理前と変化なかった。

また、水に溶けている液分はポリエチレングリコールであり同じく分子量の低下は認められなかった。

さらに、水中に再結晶析出した沈殿を分析したところビスフェノールAおよびブromo置換ビスフェノールAであった。また、水酸化ナトリウム水溶液によって回収された成分をイオンクロマトグラフによって確認したところ、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物である成形品の含有していた臭素であり、初期に含有していたうち95%を回収していることがわかった。

以上のように、難燃性樹脂組成物である難燃剤を含有するポリスチレンにおける難燃剤を脱ハロゲン化促進材料であるポリエチレングリコールによって溶解し均一な反応系とすることができ、脱ハロゲン化材料である亜鉛による反応を促進し、ポリスチレンが難燃のために有する臭素を効率よく回収することができた。

また、難燃剤はビスフェノールAとして回収され分離できているので、再びエポキシ樹脂などの原料として用いることができる。

また、ポリスチレンにおいても全く分子量の低下なく回収することができたので樹脂材料として再利用することができる。

(実験例2)

2軸混練押出し機における設定温度が300℃である以外は、実験例1と全く同様に実験を行った。

その結果、ベントロおよびダイスからは多くの分解ガスが発生し、またガスによる逆流のためにホッパーからの材料投入は次第に困難となった。ガスは、ポリスチレンとポリエチレングリコールによるものであり、30

0℃では両者とも熱分解されていることがわかる。このために、多量のガスが派生すると共に、ダイスから排出されるポリスチレンの分子量は低下し、水に溶解するポリエチレングリコールの分子量も低下していた。ベントロに接続された水酸化ナトリウム水溶液からは臭素が検出されたが、樹脂における初期含有量の25%程度であった。臭素脱離の効果はあったものの、脱ハロゲン化促進材料であるポリエチレングリコールまで熱分解され反応促進の効果が得られなかったことがわかる。また、回収されたポリスチレンは大きく分子量低下していたために、そのままでは再利用したのでは物性が期待できないものであった。

以上のように、混合材料への接触の温度は、樹脂の熱分解温度未満の温度が好ましい。もちろん本実施の形態の値に限定されず、ポリスチレンの場合、300℃未満の温度の範囲であれば良い。

なお、ポリスチレンをベースとする樹脂の組成、構成などは本実施の形態の値に限定されない。耐衝撃性を高めるためにポリブタジエンをグラフトしても良いし、強度を高めるためにガラス繊維などを充填していても良い。その他、着色剤や離型剤、難燃助剤などが充填混入されていても良い。

また、難燃剤の種類も限定されず、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン、パーフロロシクロデカンエチレンビス(ペンタブロモベンゼン)、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモシクロデカン、含ハロゲンポリフォスフェート、塩素化パラフィン、ペンタブロムトルエン、オクタブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモ無水フタル酸、臭素化(アルキル)フェノール、ト

リス（トリブロモフェノキシ）トリアジン、臭素化ポリスチレン、オクタ
ブロモトリメチルフェニルインダン、ペンタブロモベンジルアクリレート、
ポリジブロモフェニレンオキサイド、ビス（トリブロモフェノキシエタン）、
テトラブロモビスフェノール A-エポキシオリゴマー／ポリマー、テトラ
ブロモビスフェノール A-カーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフ
ェノール A-ビス（2，3-ジブロモプロピルエーテル）、テトラブロモビ
スフェノール A-ビス（アリルエーテル）、テトラブロモビスフェノール S
からなる群から選ばれる 1 種もしくは複数種の混合でも良い。

なお、本実施の形態では、ポリスチレンをベースにしたテレビ用キャビ
ネットの例を示したが、これに限定されることなく、その他の形状を有す
る成形品であっても良い。

また、本実施の形態では脱ハロゲン化促進材料としてポリエチレングリ
コールの例を示したが、組成、配合比などは以上の例に限定されず、塩化
メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ブromoホルム、メ
タノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタ
ノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、
フェノール、クレゾール、エチレングリコール、プロピレングリコール、
ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、
トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチルエーテル、
ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、2-
ヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノン、ホルン、イソホルン、2-ヘ
プタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、
シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、酢酸、ア
セトニトリル、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N，N-ジメチルホ
ルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、2-メトキ

シエタノール、2-エトキシシエタノール、2-ジメトキシシエタノール、2-イソプロポキシシエタノール、2-ブトキシシエタノール、2-イソペンチルオキシシエタノール、2-ヘキシルオキシシエタノール、2-フェノキシシエタノール、2-ベンジルオキシシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびテトラリンよりなる群から選択される少なくとも1種または複数種の混合であれば良い。

また、脱ハロゲン化材料についても、本実施の形態の亜鉛に限定されることなく、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を選択し、混合材料を構成すれば良い。

また、本実施例ではポリエチレングリコール液相での例を示したが、その他の脱ハロゲン化促進材料を選択肢、加温して気相状態であってもよい。そのどちらでもよく、また気液相が存在する状態で両相に接触している処理であっても良い。

さらに、処理によって発生したガスを補足するのは、本実施の形態の水酸化ナトリウム水溶液に限らず、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、

1990-1991		1991-1992		1992-1993		1993-1994		1994-1995		1995-1996		1996-1997		1997-1998		1998-1999		1999-2000		2000-2001		2001-2002		2002-2003		2003-2004		2004-2005		2005-2006		2006-2007		2007-2008		2008-2009		2009-2010		2010-2011		2011-2012		2012-2013		2013-2014		2014-2015		2015-2016		2016-2017		2017-2018		2018-2019		2019-2020		2020-2021		2021-2022		2022-2023		2023-2024		2024-2025		2025-2026		2026-2027		2027-2028		2028-2029		2029-2030		2030-2031		2031-2032		2032-2033		2033-2034		2034-2035		2035-2036		2036-2037		2037-2038		2038-2039		2039-2040		2040-2041		2041-2042		2042-2043		2043-2044		2044-2045		2045-2046		2046-2047		2047-2048		2048-2049		2049-2050		2050-2051		2051-2052		2052-2053		2053-2054		2054-2055		2055-2056		2056-2057		2057-2058		2058-2059		2059-2060		2060-2061		2061-2062		2062-2063		2063-2064		2064-2065		2065-2066		2066-2067		2067-2068		2068-2069		2069-2070		2070-2071		2071-2072		2072-2073		2073-2074		2074-2075		2075-2076		2076-2077		2077-2078		2078-2079		2079-2080		2080-2081		2081-2082		2082-2083		2083-2084		2084-2085		2085-2086		2086-2087		2087-2088		2088-2089		2089-2090		2090-2091		2091-2092		2092-2093		2093-2094		2094-2095		2095-2096		2096-2097		2097-2098		2098-2099		2099-2100		2100-2101		2101-2102		2102-2103		2103-2104		2104-2105		2105-2106		2106-2107		2107-2108		2108-2109		2109-2110		2110-2111		2111-2112		2112-2113		2113-2114		2114-2115		2115-2116		2116-2117		2117-2118		2118-2119		2119-2120		2120-2121		2121-2122		2122-2123		2123-2124		2124-2125		2125-2126		2126-2127		2127-2128		2128-2129		2129-2130		2130-2131		2131-2132		2132-2133		2133-2134		2134-2135		2135-2136		2136-2137		2137-2138		2138-2139		2139-2140		2140-2141		2141-2142		2142-2143		2143-2144		2144-2145		2145-2146		2146-2147		2147-2148		2148-2149		2149-2150		2150-2151		2151-2152		2152-2153		2153-2154		2154-2155		2155-2156		2156-2157		2157-2158		2158-2159		2159-2160		2160-2161		2161-2162		2162-2163		2163-2164		2164-2165		2165-2166		2166-2167		2167-2168		2168-2169		2169-2170		2170-2171		2171-2172		2172-2173		2173-2174		2174-2175		2175-2176		2176-2177		2177-2178		2178-2179		2179-2180		2180-2181		2181-2182		2182-2183		2183-2184		2184-2185		2185-2186		2186-2187		2187-2188		2188-2189		2189-2190		2190-2191		2191-2192		2192-2193		2193-2194		2194-2195		2195-2196		2196-2197		2197-2198		2198-2199		2199-2200		2200-2201		2201-2202		2202-2203		2203-2204		2204-2205		2205-2206		2206-2207		2207-2208		2208-2209		2209-2210		2210-2211		2211-2212		2212-2213		2213-2214		2214-2215		2215-2216		2216-2217	
-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------	--

112

造した。次に、このプレプリグを切断し、重ね合わせて、プレスに挿入し、加熱加圧してフェノール樹脂を硬化させ積層板を得た。

さらに、この銅張積層板に回路印刷、エッチング等の工程を経て、導体パターンを形成し、電子部品を装着することによってプリント回路板を得た。

次に、この積層板を、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ピフェニル、ナフタレン、1, 4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む分解材料と、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、

亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を含む混合材料に浸漬して処理を行う。本実施の形態では、脱ハロゲン化材料からテトラリンを、脱ハロゲン化材料から金属アルコキシドであるナトリウムエトキシドを選択し混合材料を構成した。

プリント回路板を、この混合材料に浸漬し、真空ポンプで反応容器内の気体を排気減圧したうえで、270℃で5時間浸漬した。

反応終了後、100℃にまで放冷した後に、100℃で維持した状態で窒素ガスの拭き込み、開放したノズルより排出されるガスを水酸化ナトリウム水溶液に通してから排気した。

その結果、結合材である樹脂は分解され、テトラリン中に溶解もしくは分散し、基材であるクラフト紙も一部分解され変形し炭化状態であり、積層が一部剥がれていた。この変形による力も加わって、銅箔および電子部品は積層板より剥がれあるいは抜け分解液中で分離されていた。また、電子部品を構成するポリブチレンテレフタレートなど熱可塑性樹脂は液中に抜け落ちていた。また、この容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。水酸化ナトリウム水溶液によって回収された臭素をイオンクロマトグラフによって測定したところ、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物である積層板の含有していた臭素の80%を回収していることがわかった。

以上のように、熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂を結合材とする樹脂硬化物であるプリント回路板を、テトラリンによって、樹脂分をあるいは基材を速やかに分解することができ、プリント回路板が有する難燃のための臭素を効率よく回収することができた。

また、銅箔や電子部品を分離回収することができた。有価物回収と、プリント回路板の減容化を可能にする方法であり、フェノール基板はその好適な対象である。さらに、本発明では、金属など品位よく回収することができ、ガスの発生量も少なく圧力も大きく上昇しないため、分解槽の耐圧性をあまり求めないし、分解生成物は固形分、溶液分として回収することができる。この生成物を分析か確認したところ、フェノールの架橋鎖が切れ、オリゴマー程度の分子量で存在していた。ホルムアルデヒドなど硬化剤で使用するることによって樹脂原料として再利用できる。

なお、減圧の程度はできるだけ真空に近い方がよい。好ましくは10 mmHg以下である。

また、分解処理時の温度も、もちろん本実施の形態の値に限定されず、200℃以上熱分解温度未満の範囲であればよい。

なお、フェノール樹脂を結合材とする積層板の組成、構成などは本実施の形態の値に限定されない。フェノール樹脂もレゾール型でもノボラック型であってもよい。

また、難燃剤の種類も限定されず、フェノール芳香環に臭素を配置する反応型の難燃剤などであってもよい。

また、難燃性樹脂組成物の構成および製造方法も、本実施の形態に限定されることはなく、例えば、基材は本実施の形態以外にも、ガラス繊維の不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、アラミド繊維の織布または不織布、リスター紙、マイカペーパー、綿布、アスベスト等であってもよい。この場合、ポリエステル、ナイロン、アクリルなどからなる基材は、エポキシ同様に分解され得る。

また、難燃性熱硬化樹脂組成物が、銅張積層板から回路印刷、エッチン

グ等の工程を得て製造されたプリント回路基板であっても良い。その場合、レジストは同様に分解される。

なお、本実施の形態では、フェノール樹脂を結合材とした積層板の例を用いたが、これに限定されることなく、その他の形状を有する成形品、および塗料、パテ、接着剤などであっても良い。

また、本実施の形態では脱ハロゲン化促進材料としてテトラリンの例を示したが、組成、配合比などは以上の例に限定されず、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1, 4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む脱ハロゲン化促進材料を選択すれば良い。また、脱ハロゲン化材料についても、本実施の

形態の金属アルコキシドであるナトリウムエトキシドに限定されることなく、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を選択し、混合材料を構成すれば良い。

また、減圧の代わりに、窒素置換による脱気処理を用いることもできるし、窒素置換後に減圧排気することによって、より酸化劣化の少ない処理にすることもできる。

また、本発明では液相による浸漬と、気相の例を示したが、そのどちらでもよく、また気液相が存在する状態で両相に接触している処理であっても良い。すなわち、室温において液状の混合材料に難燃性樹脂組成物を漬け密閉後、加熱によって混合材料に気液平衡ができ、そのどちらにも難燃性樹脂組成物が接している状態であってもよい。

さらに、処理によって発生したガスを補足するのは、本実施の形態の水酸化ナトリウム水溶液に限らず、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などのアルカリと、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。アミンなどアルカリは単独でもアルカリ溶液として用いられる。また、固形のアルカリを詰めた吸収管を設け、その吸収管に発生ガスを通してよい。また、

補足するアルカリ溶液は、満たした容器を複数用意して、複数回アルカリ溶液に通すことが好ましい。

(実施の形態 4)

本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の処理方法の実施の形態について説明する。

無水フタル酸と、テトラヒドロ無水フタル酸と、無水フマル酸と、プロピレングリコールと、ジブロムネオペンチルグリコールとからなる不飽和ポリエステル 65 重量部に対して、スチレン 35 重量部となるよう混合し、重合禁止剤メトキシヒドロキノンを 0.01 重量部加えた上で、室温で攪拌溶解させ、不飽和ポリエステル樹脂を得た。

また、ポリジプロピレンアジペート 36 重量部を、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 64 重量部に室温で攪拌溶解させ低収縮化剤を得た。

上記不飽和ポリエステル樹脂 74 重量部に対して、低収縮化剤 26 重量部、重合開始剤 1, 1-(α -ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンを 1 重量部加えて攪拌混合して樹脂液組成物を得た。

次に、充填剤である炭酸カルシウム 17.8 重量部、水酸化アルミニウム 48.5 重量部、離型剤であるステアリン酸亜鉛 1.5 重量部、着色剤である炭素粉末 0.4 重量部をニーダに移し、乾式混合を行った。約 5 分後、均一に混ざったこの乾式混合物に、先に混合しておいた樹脂液組成物 22 重量部を徐々に加え、混練し、均一なペースト状の混合物を得た。

更に、このペースト状混合物に、9.8 重量部のガラス繊維をまんべんなく分散させながら、極力短時間で添加し、ガラス繊維が濡れて均一に分散したところで混練を終了して、熱硬化性樹脂硬化材料を製造した。

次に、電磁巻線を施した電磁積層鋼板を金型内に供給し、成形温度 150℃で、この樹脂硬化材料の射出成形を行い、ハロゲンを含む難燃性熱硬

化性樹脂組成物であるモールドモータを得た。この組成物においてハロゲンは臭素であり、熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル樹脂骨格構造に反応型として存在している。

なお、このモールドモータにおける成形部分の厚みは最大で10 mmである。

次に、このモールドモータを、プロピレングリコールと金属アルコキシドであるナトリウムエトキシドを含む混合材料に浸漬し反応容器に仕込んだ。この後、反応容器に窒素ガスボンベからノズルを通じて窒素ガスを送気して、容器内の気体を窒素ガスに置換を行った。その後280℃に加温し、5時間保持した。

反応終了後、100℃にまで放冷した後に、100℃維持した状態で窒素ガスの拭き込み、開放したノズルより排出されるガスを水酸化ナトリウム水溶液に通してから排気した。この容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。

室温まで放冷した後に、モールドモータを容器から取り出したところ、モールドモータにおける樹脂硬化部分は、崩壊しゲル状に膨潤していたために簡単に剥離することができた。すなわち、モールドモータから電磁巻線や電磁積層鋼板の電磁部材を容易に分離回収することができた。この剥離した樹脂分を洗浄乾燥後に分析すると、一部架橋構造を残したカルボン酸あるいはグリコールであった。従って、再びポリエステルの原料などとして再利用できる。

また、水酸化ナトリウム水溶液によって回収された臭素をイオンクロマトグラフによって測定したところ、臭素の70%を回収していることがわかった。

本実施の形態で示したように、プロピレングリコールと金属アルコキシ

ドを含む混合材料によって、臭素を含むモールド構造体から臭素を脱離できると共に、不飽和ポリエステル樹脂を結合材とする樹脂組成物であるモールドモータにおける樹脂硬化部分は、素手でも剥げるくらい大いに硬度低下を示し、銅や鉄など高い品位の金属類などを回収することができる。

従って、本処理方法は、ハロゲンを脱離すると共に、樹脂硬化物を容易に剥離分離でき、電磁巻線や電磁積層鋼板の電磁部材など銅・鉄等の有価金属類を容易にしかも品位良く分離回収すると処理方法である。また、モールドモータも、本発明の処理方法によってハロゲン脱離により無害化すると共に、有価金属類を容易に回収できるようになった好適な例の一つである。

なお、本実施の形態では、モールドモータをそのままの状態での分解処理の対象としたが、粗破碎、切断等の前処理を行ってから処理することもできる。そうすることによって樹脂硬化部分の外表面からの厚みが薄肉化されるので、混合材料への浸漬すべき時間を短縮することができる。

また、モールドモータにクラックなどが生じれば、クラック面が新たな外表面となるので、樹脂硬化部分の外表面からの厚みは短縮されているので、ノミなどにより傷を生じさせるだけでも良い。

また、熱硬化性樹脂組成物の組成は、当然本実施の形態の配合に限定されるものではないし、含有するハロゲンも本実施の例に限定されず、添加型のものであってももちろん良い。

また、熱硬化性樹脂組成物の構成および製造方法は、本実施の形態に限定されることはなく、例えば、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク、マイカなどのフィラーや、ガラス繊維、炭素繊維などの強化剤、その他、増粘剤、離型剤、着色剤などを混入していてももちろん良い。

また、本実施の形態では、バルク状のモールド材について説明したが、バルク状以外にも、シート状のSMC (Sheet Molding Compound) や、粒状のPMC (Pettetized type Molding Compound) であってもよい。

なお、本実施の形態では混合材料として、脱ハロゲン化促進材料にプロピレングリコールを、脱ハロゲン化材料にナトリウムエトキシドを用いた例を示したが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1, 4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む脱ハロゲン化促進材料と、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、

ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料とからなる混合材料であればよい。

また、窒素置換の代わりに、減圧による排気処理を用いることもできし、窒素置換後に減圧排気することによって、より劣化の少ない処理にすることもできる。

また、本発明では液相による浸漬の例を示したが、そのどちらでもよく、また気液相が存在する状態で両相に接触している処理であっても良い。すなわち、室温において液状の混合材料に難燃性熱硬化性樹脂組成物を漬け密閉後、加熱によって混合材料に気液平衡ができ、そのどちらにも難燃性熱硬化性樹脂組成物が接している状態であってもよい。

さらに、処理によって発生したガスを補足するのは、本実施の形態の水酸化ナトリウム水溶液に限らず、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などのアルカリと、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。アミンなどアルカリは単独でもアルカリ溶液として用いられる。また、固形のアルカリを詰めた吸収管を設け、その吸収管に発生ガスを通してよい。また、補足するアルカリ溶液は、満たした容器を複数用意して、複数回アルカリ溶液に通すことが好ましい。

なお、処理における温度も、もちろん本実施の形態の値に限定されない。

樹脂の熱分解温度未満であれば良い。

また、モールドモータの分解処理後の樹脂硬化部分の剥離分離には、耐薬品性のグローブをはめた素手でも良いし、へら、もしくは押し型などの治具によっても良い。また、高圧水の照射による剥離分離でも勿論良い。

以上説明したように、本発明によるハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法を用いれば、ハロゲンを分離回収でき、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物からはハロゲン化ダイオキシンやハロゲン化ジベンゾフランなどの有害物を発生し得ない無害なものとすることができると共に、樹脂および組成物が含有する充填剤などを回収し再利用することができる。